Zur Kenntnis der Pseudoharnstoffe, einer neuen Reihe organischer Basen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und mit den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 18. März 1890

von

BERNHARD PRAGER

aus Berlin.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Albert Neumann.
» Dr. med. Alfred Hahn.
» Dr. med. Alfred Metzenberg.

BERLIN 1890.

Druck von Martin Oldenbourg, Adler-Strafse 5.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0198

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Die vorliegende Arbeit behandelt eine Reihe organischer Basen, welche gewissen Harnstoffen isomer sind und aus denselben durch Umlagerung entstehen.

Die erste Beobachtung einer solchen Umlagerung wurde bei folgendem Versuche gemacht. Durch Einwirkung von Bromäthylaminbromhydrat auf Rhodankalium erhielt Gabriel[1]) das Bromhydrat einer Basis von der Formel $C_3H_6N_2S$. Mit dem von v. Hofmann[2]) dargestellten Äthylenthioharnstoff

$$\begin{matrix} CH_2NH \\ | \\ CH_2NH \end{matrix} \diagdown\!\diagup CS,$$

dessen Entstehung man vermuten könnte, erwies sich der Körper als nicht identisch, da jener die Eigenschaft der Salzbildung mit Säuren nicht zeigt. Über die Constitution des neuen Körpers gab indessen sein Verhalten bei der Oxydation Aufschluſs. Diese führte nämlich zu der ihrer Constitution nach bekannten von Salkowsky[3]) aus Taurin und Kaliumcyanat dargestellten Taurocarbaminsäure

$$\begin{matrix} CH_2SO_3H \\ | \\ CH_2NHCONH_2, \end{matrix}$$

---

1) S. Gabriel, Berichte d. d. Ch. G. XXII, 1140.
2) A. W. Hofmann, Berichte d. d. Ch. G. V, 242.
3) Salkowsky, Berichte d. d. Ch. G. VI, 1192.

welche bei der Behandlung mit Baryt oder Salzsäure in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin zerlegt wird. Es ergab sich daher für die Constitution des der Oxydation unterworfenen Körpers die Bindung des Schwefelatoms an das β-Kohlenstoffatom der Äthylengruppe.

Da nun in Anbetracht der Bildung des neuen Körpers aus $\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2NH_2\end{matrix}$ und HSCN der Schwefel auch mit seiner zweiten Affinität an Kohlenstoff gebunden sein mufste, so konnte nur die Atomgruppierung

$$\begin{matrix}C—S\\|\\C—N\end{matrix}\diagdown\diagup C—N$$

vorliegen. Mit Berücksichtigung der Wasserstoffatome ergaben sich daher nur folgende zwei Constitutionsformeln als möglich:

(I) $\begin{matrix}CH_2S\\|\\CH_2NH\end{matrix}\diagdown\diagup CNH$ oder (II) $\begin{matrix}CH_2S\\|\\CH_2N\end{matrix}\diagdown\!\!=\!\!\diagup CNH_2$.

Obschon nun die Einwirkung von Jodmethyl auf den Körper $C_3H_6N_2S$, welche zu der Verbindung

$$\begin{matrix}CH_2S——\\|\\CH_2N(CH_3)\end{matrix}\diagdown\diagup CNH$$

führte, für die erstere, d. i. die Diimidoformel, sprach, liefs Gabriel die endgiltige Entscheidung der Constitution offen und bezeichnete die neue Basis als Äthylenpseudo(-ψ-)thioharnstoff.

Durch Anwendung von Kaliumcyanat statt Rhodankalium gelangte er übrigens zu der analogen Sauerstoffverbindung, welche er Äthylenpseudoharnstoff nannte und welche den Typus der Reihe der Pseudoharnstoffe darstellt.

Die Entstehung des Äthylen-ψ-thioharnstoffs aus Bromäthylamin und Rhodanwasserstoff fand nun ihre einfachste Erklärung unter Annahme der intermediären Bildung von Bromäthylthioharnstoff und Abspaltung Bromwasserstoffs aus dem letzteren im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} + HSCN = \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2NH \cdot CS \cdot NH_2 \\ \text{(intermediär)} \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2S \\ | \\ CH_2NH \end{array} \!\!> CNH \cdot HBr \text{ , resp. } = \begin{array}{l} CH_2S \\ | \\ CH_2N \end{array} \!\!> CNH_2 \cdot HBr$$

Ist diese Annahme richtig, so kann ein Pseudoharnstoff in allen den Fällen erwartet werden, in welchen die Bedingungen zur Bildung des intermediären Halogenalkylharnstoffs gegeben sind, also z. B. durch Einwirkung Halogenwasserstoffs auf Harnstoffe mit ungesättigten Radikalen.

Behufs Entscheidung der Constitution der Pseudoharnstoffe waren Versuche mit verschiedenartig substituierten Harnstoffen nötig. Und zwar war man in dieser Hinsicht auf die Thioverbindungen angewiesen, da nur diese bei der Oxydation zu den für die Constitution charakteristischen Taurocarbaminsäuren führen. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche

wurden auf Veranlassung des Herrn Professor S. Gabriel angestellt; sie gingen von aromatisch substituierten symmetrischen Allylthioharnstoffen aus.

Als verwandt mit der in dieser Arbeit behandelten Reaktion, der Bildung von Pseudoharnstoffen, erweisen sich einige ältere Beobachtungen, welche indessen von den betreffenden Forschern in ganz anderem Sinne gedeutet wurden, als dies mit Berücksichtigung des jetzt Gefundenen geschehen darf. Sie sollen daher mit ihren älteren Erklärungen hier Erwähnung finden.

Durch Bromieren von Thiosinamin erhielt Maly[1]) eine in Wasser lösliche krystallinische Verbindung von der Formel $C_4H_8N_2SBr_2$, welche er als Thiosinamindibromür bezeichnete. In wässriger Lösung gab sie mit Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber und verwandelte, mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, dieses alsbald in Bromsilber. Doch konnte, wie Maly quantitativ nachwies, auf diese Weise nur eines der beiden Bromatome entzogen resp. durch Chlor ersetzt werden. Die in letzterem Falle entstehende Verbindung nannte Maly Thiosinaminbromochlorür. In dieser verhielt sich, wie Maly sich ausdrückt, »die an das Thiosinamin angelagerte Gruppe BrCl wie eine Wasserstoffsäure«. Aus dem Dibromür erhielt er mittels Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze, bei letzterem unter doppeltem Austausch zwischen dem einen Bromatom des Dibromürs und dem Chlor des Goldchlorids nach der Gleichung:

$$3\,C_4H_8N_2SBrBr + AuCl_3 = (C_4H_8N_2SBrCl)_3 \cdot AuBr_3 .$$

[1]) Maly, Zeitschr. f. pr. Ch. 1867, S. 42.

Beim Behandeln des Dibromürs in wässriger Lösung mit Silberoxyd bemerkte Maly endlich die Entstehung von Bromsilber und das Alkalischwerden der Flüssigkeit. Er erhielt aus derselben einen schwach gelblichen Syrup, welchen er für ein Bromthiosinaminoxydhydrat ansah und welcher mit Salzsäure das schon erwähnte Thiosinaminbromochlorür lieferte. Zur Erklärung des geschilderten Verhaltens gab Maly dem Thiosinamindibromür die Formel:

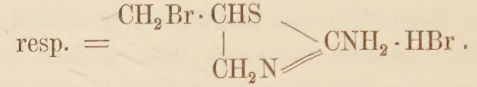
$$\begin{matrix} H_2 \\ CS \end{matrix}\Big\}N$$

$$C_3H_5 \cdot \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\Big\}N \cdot Br\,,$$

in welcher »das eine Bromatom das eine Ammoniak zum Ammonium macht, also innerhalb des Radikals steht, während das andere die Stelle einnimmt, wie das Brom im Bromammonium oder das Chlor im Salmiak«. — In der von Maly als Thiosinamindibromür bezeichneten Verbindung hat man nun, wie aus seinem Verhalten hervorgeht, das Bromhydrat einer Basis $C_4H_7N_2SBr$ zu erblicken, über deren Entstehung man nach dem oben Gesagten nicht im Zweifel sein wird. Durch Addition von Brom zu Thiosinamin entsteht intermediär Dibrompropylthioharnstoff, welcher sich alsbald in das Bromhydrat der ringförmig konstituierten Basis $C_4H_7N_2SBr$ umlagert:

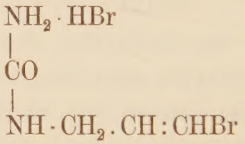
$$\begin{matrix} CH_2:CH \\ | \\ CH_2NH \cdot CS \cdot NH_2 \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2BrCHBr \\ | \\ CH_2NH \cdot CS \cdot NH_2 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH_2Br \cdot CHS \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_2NH \quad\quad \diagup \end{matrix} CNH \cdot HBr$$

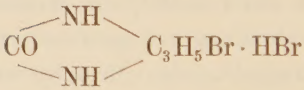


In dem Maly'schen Bromthiosinaminoxydhydrat hat man bei dieser Auffassung eine Verbindung der Basis mit einem Molekül Wasser, $C_4H_7N_2SBr + H_2O$ zu erblicken.

Ganz in derselben Weise dürfte die von Andreasch[1]) beobachtete Umlagerung von Dibrompropylharnstoff in das Bromhydrat einer Basis $C_4H_7N_2OBr$ sich erklären lassen. Andreasch glaubte der Verbindung eine der beiden Formeln



oder



zuschreiben zu sollen; die zweite schien ihm die wahrscheinlichere, doch wies er selbst auf das Auffallende der Alkalinität eines Harnstoffderivates solcher Constitution hin.

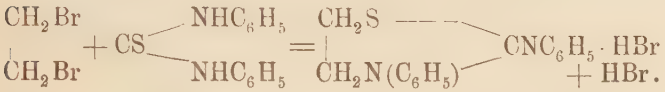
Eine frühere Untersuchung von Andreasch[2]), nach welcher auch die Vorschriften für die in dieser Arbeit wiederholt vorkommenden Oxydationen von Pseudothioharnstoffen gebildet wurden, behandelt u. a. die Oxy-

---

[1]) Andreasch, Monatshefte f. Chemie V, 42.

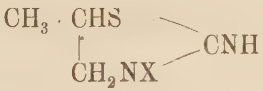
[2]) Andreasch, ibidem IV, 134.

dation des von Will[1]) entdeckten Diphenylhydrosulfhydantoins. Diesen Körper erhielt Will aus Äthylenbromid und Diphenylsulfoharnstoff nach folgender Reaktionsgleichung, aus welcher auch die Constitution des Körpers zu ersehen ist:



Wie man sieht, ist die Constitution dieses Körpers der ersteren der beiden für die Pseudoharnstoffe oben angeführten möglichen Constitutionsformeln, der Diimidoformel, ganz entsprechend. Man müfste ihn in der That als einen diphenylierten Äthylenpseudothioharnstoff auffassen, wenn nicht gerade für die mit aromatischen Radikalen substituierten Pseudothioharnstoffe, wie die weiter unten mitgeteilten Versuche zeigen, sich die andere Formel (II)

als zutreffend erwiesen hätte. Sollte es gelingen, auch solche Allylharnstoffe, welche ein aromatisches Radikal mit der Allylgruppe an einem und demselben Stickstoffatom tragen, in Pseudothioharnstoffe umzulagern, so wäre es immerhin nicht ausgeschlossen, dafs diese die Constitution

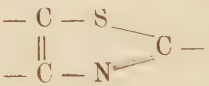


[1]) Will, Berichte d. d. Ch. G. XIV, 1490.

zeigen würden. Der Versuch, aus Allylanilin und Methylsenföl einen Thioharnstoff resp. Pseudothioharnstoff zu erhalten, scheiterte daran, dafs es weder nach der Vorschrift Schiffs[1]) noch auf dem Umwege durch Darstellung Allylacetanilids gelang, chemisch reines Allylanilin darzustellen; mit dem unreinen Produkt angestellte Versuche blieben resultatlos. Das Hydrosulfhydantoin selbst

welches in der That mit dem Gabrielschen Äthylen-ψ-thioharnstoff identisch sein müfste, wurde von Andreasch aus Äthylenbromid und Thioharnstoff vergeblich darzustellen gesucht, indem diese beiden Körper nach einer anderen Richtung reagieren.

Schliefslich mufs noch erwähnt werden, dafs man die Pseudoharnstoffe in die Klasse der von Hantzsch u. A. untersuchten Azol- resp. Thiazolverbindungen einreihen kann. Der Thiazolring zeigt die Atomgruppirung

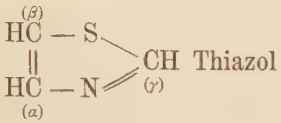


und ist in dieser dreiwertigen Form in den eigentlichen Thiazolen enthalten. Er kann aber, wenn eine der Doppelbindungen oder beide in einfache Bindungen übergehen, fünf oder siebenwertig werden. Im ersteren Falle entstehen die Thiazoline (Dihydrothiazole), im letzteren die Thiazolidine (Thetrahydrothiazole).

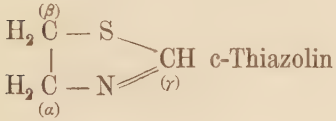
Unter den Thiazolen hat man wieder, je nachdem

[1]) Schiff, Annalen Spl. 3 S. 368.

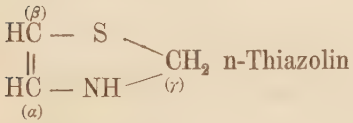
die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen oder diejenige zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zu einer einfachen geworden ist, die c-Thiazoline und die n-Thiazoline zu unterscheiden. Die sich so ergebenden Stammverbindungen haben danach folgende Constitutionsformeln:



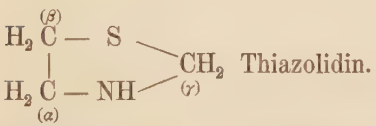
Thiazol



c-Thiazolin



n-Thiazolin



Thiazolidin.

Die Unsicherheit der Constitutionsformel z. B. des Äthylen-ψ-thioharnstoffs läfst es daher ungewifs, ob dieser Körper als ein c-Thiazolin oder als ein Thiazolidin aufzufassen ist. Mit der Formel

wäre er als γ-Imidothiazolidin, mit der Formel

als γ-Amido-c-Thiazolin zu bezeichnen.

Einwirkung roher Salzsäure auf s-Allyl-Phenyl-Thioharnstoff.

Der s-Allyl-Phenyl-Thioharnstoff

$$C_3H_5NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$$

wurde nach der Vorschrift Zinins[1]) durch Einwirkung von Allylsenföl auf Anilin in alkoholischer Lösung dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten.

50 gr. desselben wurden mit 100 ccm. roher Salzsäure in einer fest verschlossenen Flasche zwei Stunden auf 100° erhitzt. Die dabei entstandene klare Lösung liefs man darauf zur Vertreibung von in geringer Menge vorhandenem Schwefelwasserstoff und um den gröfseren Teil der Salzsäure zu entfernen, längere Zeit kochen. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit fiel dann beim Übersättigen mit Ammoniak ein weifser klümpriger Körper nieder. Er wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen; seine Menge war der des angewandten Thioharnstoffs gleich. Durch Umkrystallisieren aus Holzgeist wurde er in farblosen Krystallen rein erhalten. Der Körper schmolz bei 117°. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{12}N_2S$.

I. 0,2198 gr. Substanz gaben 0,5057 gr. CO_2 und 0,1299 gr. H_2O.

II. 0,1808 gr. Substanz gaben bei 756,5 mm. Druck und 26° 23,9 ccm. N.

III. 0,2378 gr. Substanz gaben 0,2885 gr. $BaSO_4$.

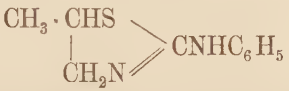
---

[1]) Zinin, Annalen 84, 348.

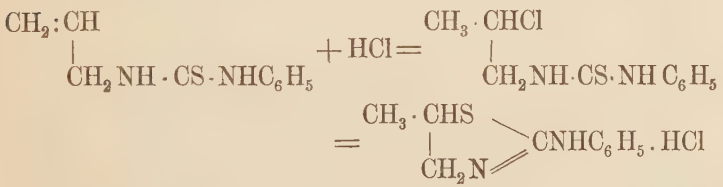
Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S$.
C 62,75	62,50 %
H 6,57	6,25 »
N 14,69	14,58 »
S 16,66	16,67 »

Der Körper ist also dem Allyl-Phenyl-Thioharnstoff isomer. Durch die Leichtlöslichkeit in Säuren, die Fällbarkeit durch Alkalien und das Verhalten seiner salzsauren Lösung gegen Pikrinsäure und gegen Platinchlorid, mit welchen sie unlösliche krystallinische Salze giebt, charakterisiert er sich als Basis. Er ist, wie sich aus dem folgenden ergeben wird, als

n-Phenyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff [1])

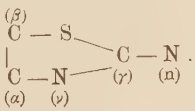


aufzufassen. Seine Bildung erklärt sich nach dem in der Einleitung Gesagten unter Annahme der intermediären Bildung von β-Chlor-Propyl-Phenyl-Thioharnstoff in folgender Weise:



---

[1]) Die Stellung eines Radikals an dem aufserhalb des Ringes befindlichen Stickstoffatom wird durch n-, an dem anderen Stickstoffatom durch ν- bezeichnet entsprechend dem Schema



Die Basis ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroleumäther.

Das Pikrat $C_{10}H_{12}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ scheidet sich aus genügend verdünnter heifser salzsaurer Lösung der Basis auf Zusatz von Pikrinsäure in gelben Nadeln aus. Es schmilzt bei 154°.

0,1935 gr. Substanz gaben bei 757 mm. Druck und 25,25° 29 ccm. N.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_5SO_7$
N 16,71	16,62 %

Das Chloroplatinat $(C_{10}H_{12}N_2S \cdot HCl)_2 + PtCl_4$ erhält man aus stark verdünnten salzsauren Lösungen mittels Platinchlorid in mikroskopischen gelben Kryställchen.

0,1276 gr. Substanz gaben 0,0316 gr. Platin.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4S_2PtCl_6$
Pt 24,76	24,46 %

Oxydation des n-Phenyl-Propylen-ψ-thioharnstoffs.

Vergegenwärtigte man sich das Verhalten des Äthylen-ψ-thioharnstoffs bei der Oxydation (vgl. Einleitung), so konnte erwartet werden, dafs auch die beschriebene Basis $C_{10}H_{12}N_2S$ bei der Oxydation und der Spaltung ihres Oxydationsproduktes zu charakteristischen, ihre Constitution beweisenden Verbindungen führen würde.

Eine Oxydation mittels Bromwasser in der von Gabriel für den Äthylen-ψ-thioharnstoff angegebenen Weise führte indessen zu einem bromhaltigen Produkt, welches nicht weiter untersucht wurde. Ein zweiter Versuch bezweckte die Oxydation des Körpers mittels Chlorsäure. Zu einer salzsauren Lösung der Basis wurde unter Erwärmung auf dem Wasserbade nach und nach soviel wässrige Chlorsäure gegeben, dafs Ammoniak in einer Probe keine Fällung mehr hervorrief. Beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade hinterblieb alsdann ein Brei gelber schuppiger Krystallblättchen. Sie wurden abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert; in Alkohol waren sie schwer löslich. Sie erwiesen sich als chlorhaltig, dagegen als frei von Stickstoff und Schwefel; beim Erhitzen sublimierten sie, ohne zu schmelzen. Sie wurden dadurch als Chloranil erkannt. Die Oxydation war also offenbar zu weit gegangen, und die Chlorsäure danach für die beabsichtigte Reaktion ein zu starkes Agens.

Dagegen führte ein Versuch mit Kaliumchlorat und Salzsäure, welcher nach Mafsgabe der von Andreasch[1]) für die Oxydation von Diphenylhydrosulfhydantoin benutzten Methode ausgeführt wurde, zu dem erwarteten Resultat. Man löste 5 gr. der Basis in 50 ccm. eines aus gleichen Teilen roher Salzsäure und Wasser hergestellten Gemisches, fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (d. i. 1 Mol. $KClO_3$ auf 1 Mol. Basis) unter geringem Erwärmen hinzu und liefs, nachdem sich alles Kaliumchlorat gelöst hatte, die Flüssig-

[1]) Andreasch, Monatshefte IV, S. 134.

keit über Nacht stehen. Dabei schied sich das Oxydationsprodukt teils in weifsen Krystallen, teils als braunes den Gefäfswänden anhaftendes Harz ab. Letzteres ergab beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls weifse Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden dieselben rein erhalten. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_3$.

I. 0,2213 gr. Substanz gaben 0,4085 gr. CO_2 und 0,1095 gr. H_2O.

II. 0,2210 gr. Substanz gaben bei 762 mm. Druck und 31° 23,6 ccm. N.

III. 0,2225 gr. Substanz gaben 0,2252 gr. $BaSO_4$.

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2SO_3$
C	50,34	50,00 %
H	5,49	5,00 »
N	11,92	11,67 »
S	13,90	13,33 »
O	—	20,00 »

Die nach Analogie der Oxydation des Äthylen-ψ-thioharnstoffs zu erwartende n-Phenyl-β-Methyl-Taurocarbaminsäure

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CHSO_3H \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2NH \cdot CO \cdot NHC_5H_5 \end{array}$$

würde die Bruttoformel $C_{10}H_{14}N_2SO_4$ erfordern, sich also von dem erhaltenen Körper durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser unterscheiden. Der letztere ist daher als

n-Phenyl-β-Methyl-Taurocarbaminsäureanhydrid

zu bezeichnen. Übrigens wurde auch bei der oben erwähnten Oxydation des Diphenylhydrosulfhydantoins von Andreasch nicht die Säure selbst, sondern das Anhydrid erhalten. Die Reaktionsgleichung für den beschriebenen Oxydationsvorgang wäre die folgende:

$$C_{10}H_{12}N_2S + O_3 = C_{10}H_{12}N_2SO_3 .$$

Die Reaktion verläuft indessen nicht quantitativ, da aus 15 gr. Basis nur 4,6 gr. des Anhydrids erhalten wurden. Der Körper verhält sich indifferent gegen Säuren und Alkalien, er löst sich nicht in kaltem, schwer in heifsem Wasser und zwar mit schwach saurer Reaktion; er ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Spaltung des n-Phenyl-β-Methyl-Taurocarbaminsäureanhydrids.

Diese Operation bezweckte, die Natur des Körpers $C_{10}H_{12}N_2SO_3$ als n-Phenyl-β-Methyl-Taurocarbaminsäureanhydrid, welche aus Gründen der Analogie angenommen werden mufste, sicher nachzuweisen.

Ein Versuch, die Spaltung durch vierstündiges Erhitzen auf 170° mit Barytwasser im Einschlufsrohr zu bewirken, führte zu einem syrupösen Produkt, aus welchem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Auch Anilin war bei diesem Spaltungsversuch in dem Reaktionsprodukte nicht nachweisbar.

Dagegen gelang es mittels roher Salzsäure, den Körper durchaus in der erwarteten Weise zu zerlegen.

2 gr. des Körpers $C_{10}H_{12}N_2SO_3$ wurden mit 10 ccm. roher Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen 5 Stunden auf 230° erhitzt. Beim Öffnen entwich reichlich Kohlensäure. Der aus einer dunkel gefärbten Flüssigkeit bestehende Rohrinhalt wurde durch Filtration von einer geringen Menge einer schwarzen Materie befreit, und das Filtrat, in welchem Anilin mittels der Chlorkalkreaktion nachweisbar war, auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Es hinterblieb ein schwarzer Rückstand, welcher beim Auskochen mit absolutem Alkohol einen weifsen krystallinischen Körper ungelöst liefs. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit absolutem Alkohol wurde er mit Wasser, worin er aufserordentlich löslich ist, aufgenommen, die noch nicht völlig klare Lösung filtriert und wiederum abgedampft. Es blieben nun 0,7 gr. schneeweifser Krystalle zurück, welche unter dem Mikroskop deutlich als rhombische Täfelchen erkennbar waren. Eine Schwefelbestimmung ergab 23,68% S. (Berechnet für $C_3H_9NSO_3$ 23,02% S). Der Körper wurde darauf nochmals durch Lösen in ganz wenig Wasser und Hinzufügen von absolutem Alkohol umkrystallisiert und so zu zwei weiteren Analysen benutzt.

I. 0,2115 gr. Substanz gaben bei 0,1990 gr. CO_2 und 0,1300 gr. H_2O.

II. 0,1925 gr. Substanz gaben bei 755,5 mm. Druck und 25° 17,25 ccm. N.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_9NSO_3$
C	25,66	25,90 %
H	6,83	6,47 »
N	10,00	10,07 »

Die Formel $C_3H_9NSO_3$ ist diejenige des erwarteten β-Methyltaurins, welches aus dem Körper $C_{10}H_{12}N_2SO_3$ neben Kohlensäure und Anilin nach folgender Reaktion entstehen mufste:

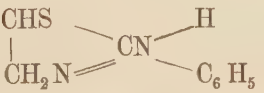
$$C_{10}H_{12}N_2SO_3 + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot SO_3H \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix} + CO_2 + C_6H_5NH_2.$$

Das β-Methyltaurin löst sich mit schwach saurer Reaktion in Wasser, ist dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Im Schwefelsäurebade kann es nicht zum Schmelzen gebracht werden.

War durch die bisher beschriebenen Versuche die Basis $C_{10}H_{12}N_2S$ als n-Phenyl-Propylen-ψ-thioharnstoff charakterisiert, so blieb hinsichtlich der Constitution noch die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln

(I)

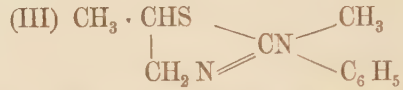
und

(II) 

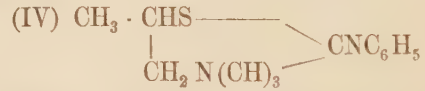
übrig. Hierzu wurde folgender Doppelversuch angestellt.

Aus Allylsenföl und Methylanilin wurde der substituierte Thioharnstoff

bereitet und durch Halogenwasserstoff in

(III) 

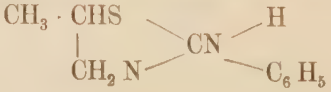
umgelagert. Durch Methylierung des oben beschriebenen n-Phenyl-Propylen-ψ-Thioharnstoffs mufste uun, falls ihm die obige Formel II zukommt, notwendig eine mit der eben erwähnten (III) identische Verbindung entstehen, während, wenn Formel I zutrifft, sich der isomere Körper

(IV) 

bilden mufste.

Ferner sollte man durch Oxydation der methylierten Basis und Spaltung des Oxydationsproduktes, je nachdem Formel III oder IV zutrifft, im ersteren Falle β-Methyl-Taurin, Kohlensäure und Methylanilin, im letzteren ein Dimethyl-Taurin neben Kohlensäure und Anilin erhalten.

Bevor die Ausführung der hier skizzierten Versuche beschrieben wird, sei bemerkt, dafs die Ergebnisse derselben übereinstimmend die Formel



für den n-Phenyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff erwiesen haben.

Darstellung von n-Phenyl-Methyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff.

1. Aus Methylanilin und Allylsenföl.

Durch Einwirkung von Methylanilin auf Allylsenföl wurde der zu erwartende Thioharnstoff

$$C_3H_5NH \cdot CS \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$$

schon von Gebhard[1]) vergeblich darzustellen gesucht. Die Flüssigkeiten reagieren zwar beim Vermischen unter Erwärmung, doch läfst sich kein fester Körper aus dem Reaktionsprodukt isolieren. Dafs der Thioharnstoff gleichwohl in demselben vorhanden ist, geht daraus hervor, dafs man den isomeren Pseudothioharnstoff aus ihm darzustellen vermag.

30 gr. Methylanilin wurden mit der gleichen Menge Allylsenföl (theoretisch nötig sind 27¾ gr.) vermischt, das Gemenge kurze Zeit erwärmt und dann einige Stunden stehen gelassen. Es wurde darauf mit 120 ccm. roher Salzsäure 2 Stunden in verschlossener Flasche auf 100° erhitzt. Es entstand hierbei wiederum eine klare Lösung, aus welcher sich nach dem Vertreiben vorhandenen Schwefelwasserstoffs auf Zusatz von Kali ein Öl zunächst als Emulsion, nach einigem Stehen als Schicht ausschied. Dasselbe wurde mit Äther ausgezogen, seine Menge betrug ca. 50 gr. Es

---

[1]) Gebhardt, Berichte d. D. Ch. G. XVII, 3037.

zeigte einen eigentümlichen Geruch und konnte gegen 300° unzersetzt destilliert werden, ohne dafs es indessen gelang, eine konstant siedende Fraktion zu erhalten. Von seiner Reindarstellung mufste daher Abstand genommen werden. Seine basische Natur dokumentierte sich in seiner Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden und angefeuchtetes rotes Lakmuspapier zu bläuen. Von den Salzen konnte das Pikrat und das Chloroplatinat leicht rein erhalten werden.

Zur Darstellung des Pikrates wurde die Basis in verdünnter Salzsäure gelöst, Pikrinsäurelösung hinzugefügt, von einer zunächst ausfallenden harzigen Materie abfiltriert, und das Filtrat längere Zeit stehen gelassen. Es schieden sich aus demselben gelbe Krystalle aus, welche durch Umkrystallisieren aus viel kochendem Wasser als schöne gelbe Nädelchen vom Smp. 125° erhalten wurden.

0,21275 gr. Substanz gaben bei 756 mm. Druck und 22,5° 30,5 ccm. N.

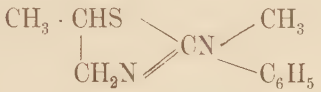
Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_5SO_7$
N 16,20	16,09 %

Das Chloroplatinat erhält man in ähnlicher Weise durch Hinzufügen von Platinchlorid zur verdünnten salzsauren Lösung der Basis und Entfernung des zunächst ausfallenden Harzes. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, wurde es in grofsen orangeroten Krystallen erhalten, welche bei 183° bis 184° unter Zersetzung schmolzen, aber schon ca. 15° früher zu sintern begannen.

0,3955 gr. Substanz gaben 0,0935 gr. Pt.

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{30}N_4S_2PtCl_6$
Pt 23,64	23,63 %

Die angeführten Analysen führen für die Basis zu der Formel $C_{11}H_{14}N_2S$. In Anbetracht ihrer Entstehung aus Methylanilin und Allylsenföl, sowie der unten beschriebenen Spaltung ihres Oxydationsproduktes in β-Methyl-Taurin, Kohlensäure und Methylanilin kann man ihr nur die Constitution



zuschreiben.

---

2. Aus Jodmethyl und n-Phenyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff.

Überschüssiges Jodmethyl wirkt auf n-Phenyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff schon in der Kälte unter heftiger Reaktion ein, wenn man beide einige Zeit mit einander stehen läfst. Um der Vollendung der Reaktion sicher zu sein, wurden jedoch im vorliegenden Falle 15 gr. der Basis mit 20 gr. Jodmethyl in einer verschlossenen Flasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein von etwas freiem Jod rot gefärbter Syrup, wurde mit Wasser gelöst und durch längeres Kochen der Lösung vom überschüssigen Jodmethyl befreit. Eine geringe Menge eines ungelöst gebliebenen Harzes setzte sich nach 24stündigem Stehen der Flüssigkeit ab; durch vorsichtige Dekantation liefs sich dann letztere von demselben trennen. Durch

Hinzufügen von Kali und Ausziehen mit Äther wurde eine ölige Basis erhalten, welche sich durch ihren Geruch, die Unzersetzlichkeit beim Destillieren, die Spaltung ihres Oxydationsproduktes und durch ihre Salze mit der vorher beschriebenen als identisch erwies. Sie konnte so wenig wie diese konstant siedend erhalten werden, destillierte aber ebenfalls um 300°. Die sichere Identifizierung mit der aus Methylanilin und Allylsenföl dargestellten Basis gelang mit Hülfe des Pikrates und des Chloroplatinates. Wie bei der letzteren fällt auch hier aus der verdünnten salzsauren Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure oder Platinchlorid zuerst eine harzige Materie aus, welche durch sofortige Filtration entfernt wird.

Das Pikrat wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert; es schmolz bei 125°. Gelbe Nadeln.

0,1830 gr. Substanz gaben bei 755,3 mm. Druck und 25° 27 ccm. N.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_5SO_7$
N 16,45	16,09 %

Das Chloroplatinat, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, schmolz bei 184° unter Zersetzung und begann schon ca. 15° früher zu sintern.

0,2830 gr. Substanz gaben 0,0665 gr. Pt.

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{30}N_4S_2PtCl_6$
Pt 23,50	23,63 %

Die somit nachgewiesene Identität des aus Allylsenföl und Methylanilin und des aus n-Phenyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff durch Methylierung dargestellten

n-Phenyl-Methyl-Propylen-ψ-Thioharnstoffs beweist nun die Constitution des Körpers $C_{10}H_{12}N_2S$, wie aus den folgenden Reaktionsgleichungen hervorgeht:

1. $CH_2:CH \cdot CH^2NCS + NH(CH_3)(C_6H_5) = CH_2:CH \cdot CH_2NH \cdot CS \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$

$CH_2:CH \cdot CH_2NH \cdot CS \cdot N(CH_3)(C_6H_3) + HCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2NH \cdot CS \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$

$= CH_3CHS \cdot CH_2N = CN(CH_3)(C_6H_5) \cdot HCl.$

2. $CH_3 \cdot CHS \cdot CH_2N = CN(H)(C_6H_5) + CH_3J$

$= CH_3 \cdot CHS \cdot CH_2N = CN(CH_3)(C_6H_5) \cdot HJ.$

Ein weiterer Beweis wurde erbracht durch die

Oxydation des n-Phenyl-Methyl-Propylen-ψ-Thioharnstoffs und die Spaltung des Oxydationsproduktes.

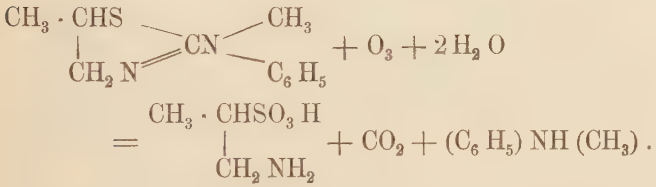
Diese beiden Operationen wurden sowohl mit der aus Methylanilin und Allylsenföl als auch mit der aus n-Phenyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff durch Methylierung erhaltenen Basis ausgeführt, verliefen aber in beiden Fällen so vollständig gleich, dafs die Beschreibung für beide gleichzeitig gegeben werden kann.

Wie bei der zuerst beschriebenen Oxydation wurden 5 gr. Basis in 50 ccm. Salzsäure (von der oben angegebenen Verdünnung) gelöst, 3 gr. Kaliumchlorat

in kleinen Portionen hinzugefügt, und die schon in der Kälte eintretende Reaktion durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Auch nach längerem Stehen schied sich indessen nur eine äufserst geringe Menge einer flockigen Materie aus, von welcher die Flüssigkeit durch Filtration befreit wurde. Sie wurde alsdann auf dem Wasserbade völlig eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther ausgekocht, wobei die anorganischen Salze ungelöst blieben. Durch Abdampfen des Auszugs auf dem Wasserbade wurden ca. 8 gr. einer wasserlöslichen syrupösen Masse erhalten, welche beim Stehen weder fest wurde, noch Zeichen einer beginnenden Krystallisation zeigte; auf eine Isolierung der als Oxydationsprodukt erwarteten n-Phenyl-Methyl-β-Methyl-Taurocarbaminsäure oder ihres Anhydrids mufste daher verzichtet und zu der beabsichtigten Spaltung sogleich der erwähnte Syrup verwandt werden. Er wurde mit 25 ccm. roher Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, und letztere 4 Stunden im Einschlufsrohr auf 160° erhitzt. Die Spaltung vollzog sich hierbei in der erwarteten Weise. Beim Öffnen des Rohres entwich die Kohlensäure; die im Rohr enthaltene Flüssigkeit lieferte nach dem Filtrieren und Abdampfen zur völligen Trocknis einen schwarzen Rückstand, aus welchem das β-Methyl-Taurin durch Auskochen mit absolutem Alkohol als unlösliches Krystallpulver gewonnen wurde. Um aus dem alkoholischen Filtrat das dritte Spaltungsprodukt zu isolieren, wurde der Alkobol abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit Kali übersättigt, und Wasserdampf durch

dieselbe geblasen. Mit diesem destillierte eine flüssige Basis, welche deutlich den eigentümlichen Geruch des Methylanilins zeigte. Um dieses auch analytisch nachzuweisen, wurde das Destillat mit Salzsäure eingedampft und mit Platinchlorid versetzt. Das niederfallende Doppelsalz enthielt in lufttrockenem Zustand 31,18 % Pt., während die Theorie für das Chloroplatinat des Methylanilins 31,14 % Pt. erfordert.

Das Endresultat der beschriebenen Oxydation der methylierten Basis und der Spaltung des Oxydationsproduktes kann man durch die folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



$$CH_3 \cdot CHS(CH_2 N)(CN(CH_3)(C_6H_5)) + O_3 + 2H_2O = CH_3 \cdot CHSO_3H(CH_2NH_2) + CO_2 + (C_6H_5)NH(CH_3).$$

Einwirkung roher Salzsäure auf s-Allyl-o-Tolyl-Thioharnstoff.

Der s-Allyl-o-Tolyl-Thioharnstoff

$$C_3H_5NH \cdot CS \cdot NHC_7H_7,$$

über welchen sich Angaben in der Litteratur bisher nicht vorfinden, wurde in folgender Weise dargestellt. Zu einer Lösung von 25 gr. o-Toluidin in 20 ccm. gewöhnlichen Alkohols wurden 25 gr. Allylsenföl gegossen, und das Gemenge kurze Zeit erwärmt. Als der Senfölgeruch fast ganz verschwunden war, wurde die Flüssig-

keit auf dem Wasserbade abgedampft und dadurch der Thioharnstoff in Form eines weifsen Krystallbreis erhalten, welcher an der Luft getrocknet 47½ gr. wog; die Ausbeute ist daher der theoretisch möglichen (48,1 gr.) fast gleich. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Körper in weifsen, perlmutterglänzenden Krystallen vom Smp. 98° rein erhalten.

0,2060 gr. Substanz gaben 0,2295 gr. $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2S$
S	15,26	15,53 %

Der s-Allyl-o-Tolyl-Thioharnstoff löst sich schon in der Kälte in Chloroform, ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther, wenig löslich in Petroleumäther, und unlöslich in Wasser.

35 gr. dieses Thioharnstoffs wurden nun mit 60 bis 70 ccm. roher Salzsäure unter Druck 2 Stunden auf 100° erhitzt, wobei sich die Umlagerung in die isomere Basis wiederum glatt vollzog: denn man erhielt aus der entstandenen Lösung mittels Ammoniak 35 gr. Pseudothioharnstoff als weifsen klümprigen Niederschlag. Behufs Reinigung des Körpers wurde eine heifs gesättigte alkoholische Lösung hergestellt und diese mit heifsem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Es wurden so kleine rhombische Täfelchen vom Smp. 126° erhalten. Bei der Analyse lieferten sie folgende Zahlen:

I. 0,2156 gr. Substanz gaben 0,5089 gr. CO_2 und 0,1390 gr. H_2O.

II. 0,1865 gr. Substanz gaben bei 753,5 mm. Druck und 24° 23 ccm. N.

III. 0,21725 gr. Substanz gaben 0,2400 gr. $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2S$
C	64,37	64,08 %
H	7,16	6,80 »
N	13,79	13,59 »
S	15,17	15,53 »

Der Körper ist also als

n-o-Tolyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff

zu bezeichnen. Seine Constitution ist, wie im Folgenden nachgewiesen wird, analog der des entsprechenden Phenylkörpers, und die Reaktionsgleichung daher die folgende:

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2 : CH} \\ \quad | \\ \mathrm{CH_2NH \cdot CS \cdot NHC_7H_7} \end{array} + \mathrm{HCl} = \begin{array}{l} \mathrm{CH_3 \cdot CHCl} \\ \quad | \\ \mathrm{CH_2NH \cdot CS \cdot NHC_7H_7} \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} \mathrm{CH_3 \cdot CHS} \\ \quad | \\ \mathrm{CH_2\,N} \end{array} \!\!\!\!\!\! \begin{array}{l} \diagdown \\ \\ \diagup\!\!\!\diagup \end{array} \mathrm{CNH\,(C_7H_7) \cdot HCl}.$$

Der Körper ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser, leicht löslich dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Pikrat, welches aus stark verdünnter, heifser salzsaurer Lösung der Basis durch Pikrinsäure krystallinisch gefällt wird, besteht aus kleinen, sehr regelmäfsig ausgebildeten länglichen Rechtecken vom Smp. 175 bis 176°.

Das Chloroplatinat kann aus verdünnter Salz-

säure umkrystallisiert werden und wird so in orangeroten, bei 177 bis 178° schmelzenden Krystallen erhalten, welche unter dem Mikroskop als schräg abgeschnittene Stäbchen erscheinen.

Einwirkung von Jodmethyl auf n-o-Tolyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff.

Auch auf n-o-Tolyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff wirkt Jodmethyl nach ca. ¼stündigem Stehen von selbst ein. Aus dem entstehenden Syrup scheidet sich das Jodhydrat der methylierten Basis nach längerem Stehen in sternförmig angeordneten Krystallnadeln aus. Um dasselbe zu isolieren, verfuhr man folgendermafsen:

Der Syrup wurde in Wasser gelöst, das überschüssige Jodmethyl durch Kochen entfernt, und die erkaltete Lösung filtriert. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade verblieb wiederum eine syrupöse Masse, aus welcher die Krystalle des Jodhydrats nach 12stündigem Stehen anschossen. Beim Rühren erstarrte sie ganz zu einem festen, krystallinischen Kuchen. Dieser wurde dann in wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und durch Zusatz von Äther als krystallinisches Pulver niedergeschlagen, während bei langsamer Verdunstung aus der alkoholischen Lösung gröfsere körnige Krystalle erhalten wurden, welche unter dem Mikroskop als längliche Rechtecke erschienen. Der Schmelzpunkt des Jodhydrats lag bei 165 bis 166°. Aus seiner wässrigen Lösung wurde die Basis durch Kali in Freiheit gesetzt und mit Äther ausge-

zogen. Sie ist ein der entsprechenden Phenylverbindung ähnlich riechendes, schwach gelbliches Öl; bei 295° begann sie zu destillieren, doch stieg auch hier der Siedepunkt über 300° ohne eintretende Zersetzung und ohne dafs durch fraktionierte Destillation eine scharf siedende Flüssigkeit erhalten werden konnte. Aus diesem Grunde erscheint die Reindarstellung des Jodhydrats zur Gewinnung der Basis überflüssig; man erhält diese, allerdings ebenfalls ohne konstanten Siedepunkt, direkt aus dem bei der Methylierung entstehenden Syrup in der bei der Phenylverbindung angegebenen Weise.

Der Beweis für die Zusammensetzung der Basis wurde durch die Analyse ihrer Salze erbracht.

Das Pikrat wurde aus der salzsauren Lösung der Basis in der Hitze durch Pikrinsäure krystallinisch gefällt und aus Wasser umkrystallisiert. Es bestand aus gelben Prismen vom Smp. 137 bis 138°.

0,1915 gr. Substanz gaben bei 757,6 mm. Druck und 25,5° 26,6 ccm. N.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_5SO_7$
N 15,51	15,59 %

Das Chloroplatinat krystallisierte aus stark verdünnter salzsaurer Lösung der Basis auf Zusatz von Platinchlorid aus. Es wurde aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Gelbes, undeutlich krystallinisches Salz; beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich unter Schwärzung.

0,3110 gr. Substanz gaben 0,0712 gr. Pt.

Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{34}N_4S_2PtCl_6$
Pt 22,89	22,85 %

Die freie Basis hat also die Formel $C_{12}H_{16}N_2S$, sie ist

n-o-Tolyl-Methyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff

was durch die folgende Operation bestätigt wurde.

Oxydation von n-o-Tolyl-Methyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff und Spaltung des Oxydationsproduktes.

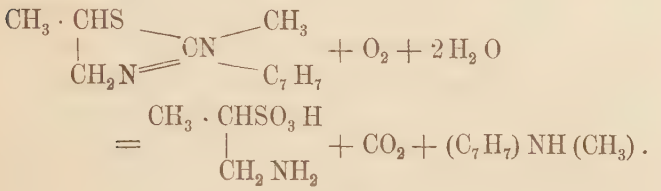
Die Oxydation wurde wiederum mit Kaliumchlorat und Salzsäure ausgeführt, und der dabei erhaltene Syrup wiederum direkt der Spaltung mittels roher Salzsäure im geschlossenen Rohr unterworfen.

Bezüglich der Ausführung dieser Operationen kann ganz auf das bei der Phenylverbindung Gesagte verwiesen werden. Unter den Spaltungsprodukten wurde das β-Methyl-Taurin isoliert und durch die folgende Analyse als solches charakterisiert:

0,2080 gr. Substanz gaben 0,1995 gr. CO_2 und 0,1295 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_3H_9NSO_3$
C 26,15	25,90 %
H 6,92	6,47 %

In Übereinstimmung mit dem in der Phenylreihe Gefundenen war der Verlauf der Reaktion also der folgende:



Um schliefslich noch eine Probe auf die Allgemeinheit der zu den Pseudoharnstoffen führenden Reaktion zu machen, wurde noch die

Einwirkung
roher Salzsäure auf α - Naphtylthiosinamin

untersucht.

Der genannte Thioharnstoff $C_3H_5NH \cdot CS \cdot NHC_{10}H_7$ wurde nach der Vorschrift Zinins[1]) aus Allylsenföl und α - Naphtylamin erhalten; sein Schmelzpunkt lag aber um 15° höher als der von Zinin angegebene, nämlich bei 145°. Die Reinheit des erhaltenen Körpers wurde durch folgende Schwefelbestimmung dargethan:

0,2225 gr. Substanz gaben 0,2150 gr. $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S$
S 13,27	13,22 %

Zinin dürfte zur Darstellung des Körpers kein reines α - Naphtylamin zur Verfügung gestanden haben.

---

[1]) Zinin, Annalen 84, 346.

Zur Umlagerung in die isomere Basis behandelt man das α-Naphtylthiosinamin mit der fünffachen Menge roher Salzsäure und läfst die Erwärmung 4 bis 5 Stunden andauern. Aus der dann entstandenen Auflösung erhält man in der mehrfach angegebenen Weise die theoretische Menge des gefällten Pseudothioharnstoffs. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung erhält man deutlich ausgebildete rhombische Täfelchen von

n - α - Naphtyl - Propylen - ψ - Thioharnstoff

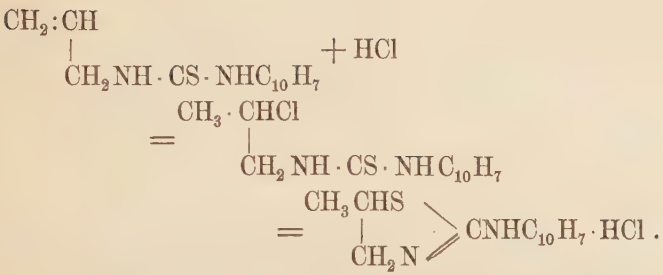
I. 0,2164 gr. Substanz gaben 0,5529 gr. CO_2 und und 0,1202 gr. H_2O.

II. 0,2085 gr. Substanz gaben bei 755,5 mm. Druck und 27° 22,2 ccm. N.

III. 0,2070 gr. Substanz gaben 0,2000 gr. $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S$
C	69,68	69,42 %
H	6,17	5,79 »
N	11,76	11,57 »
S	13,27	13,22 »

Der n-α-Naphtyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff schmilzt bei 134°; er löst sich ähnlich den vorher beschriebenen Basen leicht in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und nicht in Petroleumäther und Wasser. Die Reaktionsgleichung für seine Bildung ist:



Von den Salzen der Basis wurde das Pikrat und das Chloroplatinat wie bei den oben beschriebenen Pseudothioharnstoffen erhalten.

Das Pikrat $C_{14}H_{14}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ besteht aus länglich rechteckigen Stäbchen vom Smp. 192°.

Das Chloroplatinat $(C_{14}H_{14}N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ist ein orangefarbenes krystallinisches Salz, welches bei 205 bis 206° unter Aufschäumen schmilzt. Aus verdünnter Salzsäure kann es umkrystallisiert werden.

Die im Vorliegenden behandelten Verbindungen eröffnen den Ausblick auf eine grofse Reihe ähnlicher Körper. Zwar ist die Anzahl der bisher dargestellten Pseudoharnstoffe nur gering, indessen weist dieselbe bereits Repräsentanten der Äthylen- und der Popylenreihe, sauerstoff-, sowie schwefelhaltige, ferner rein aliphatische, sowie aromatisch substituierte Verbindungen auf.

Hinsichtlich der zu den Pseudoharnstoffen führenden Reaktion lassen sich aus den bisherigen Erfahrungen folgende Schlüsse ziehen:

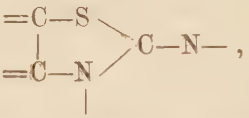
Die Umlagerung von Harnstoffen mit ungesättigten Radikalen in Pseudoharnstoffe ist

1. sowohl mit Sauerstoff- wie mit Schwefelharnstoffen,

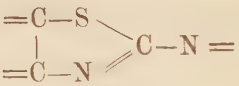
2. sowohl in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe,

3. voraussichtlich auch mit solchen Harnstoffen ausführbar, deren ungesättigtes Radikal einer höheren als der Äthylen- oder Propylenreihe angehört.

4. Die Konstitution der rein aliphatischen Pseudoharnstoffe scheint dem Typus



die der aromatisch substituierten dem Typus



zu entsprechen.

Eine sichere Bestätigung dieser Schlüsse wird natürlich erst die Kenntnis einer grofsen Zahl von Pseudoharnstoffen bringen können.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Sommersemester 1889 im ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt.

Dem Verfasser ist es eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle seinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. W. v. Hofmann und Herrn Prof. Dr. S. Gabriel, für die vielfache Anregung und liebenswürdige Unterstützung bei seinen Arbeiten seinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

Die Lagerung der Kohlenstoffatome des Benzolmoleküls ergiebt sich auch bei stereochemischer Betrachtungsweise als ringförmig in einer Ebene

II.

Eine einwandsfreie Theorie des Färbens ist bisher nicht gegeben.

III.

Ein orientalischer Ursprung der griechischen Philosophie ist nicht nachweisbar.

VITA.

Natus sum Bernardus Ludovicus Prager, Berolinensis, die XII mensis Mai a. h. s. LXVII patre Salomone, quem mihi morte praematura ereptum esse valde lugeo, matre Caecilia e gente Dietz. Fidei addictus sum mosaicae.

Primordiis litterarum domi imbutus gymnasium, quod vocatur Luisenstaedtisches, adii, quam scholam, cum novem per annos frequentassem, maturitatis testimonium adeptus a. h. s. LXXXV reliqui. Postea in universitate Berolinensi per novem semestria studiis me dedi rerum naturalium. Disciplinis chemicis, physicis, mathematicis, philosophicis hi docuerunt me viri doctissimi:

Biedermann, Dilthey, Förster, Freund, Gabriel, ab Helmholtz, A. W. de Hofmann, König, Kundt, Netto, Pinner, Rammelsberg, Tiemann, Will, Wittmack, Zeller.

Quibus omnibus praeceptoribus spectatissimis gratias hoc loco ago debitas maximasque semper habebo.